

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002298935 A**(43) Date of publication of application: **11.10.02**

(51) Int. Cl.

H01M 14/00
H01L 31/04
(21) Application number: **2001101398**(71) Applicant: **FUJI XEROX CO LTD**(22) Date of filing: **30.03.01**(72) Inventor: **YAMAGUCHI YASUHIRO**(54) **ELECTROLYTE AND PHOTOELECTROCHEMICAL BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new solid or gel electrolyte having excellent manufacturing property and safety, substantially excluding a volatile organic solvent, and free from fluctuation of electrolyte concentration and the dispersion of property.

SOLUTION: This electrolyte is a solid or gel and contains at least a cross- linked polymer obtained by reacting a compound with a hydroxyl group at the end, and a compound with an isocyanate group, and organic room temperature fused salt. The photoelectrochemical battery is formed using the electrolyte.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-298935
(P2002-298935A)

(43) 公開日 平成14年10月11日 (2002. 10. 11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-101398 (P2001-101398)

(22) 出願日 平成13年3月30日 (2001. 3. 30)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社
東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 山口 康浩

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

Fターム (参考) 5F051 AA14 BA18 CB27 FA01 FA06
FA07

5H032 AA06 AS16 EE16 EE17

(54) 【発明の名称】 電解質、及び光電気化学電池

(57) 【要約】

【課題】 実質的に揮発性の有機溶剤を含まず、製造性及び安全性に優れ、電解質濃度の変動、及び特性のバラツキがない、新規な固体或いはゲル状の電解質を提供すること。また、この電解質を用いた、耐久性、製造性、安全性等に優れた光電気化学電池を提供すること。

【解決手段】 少なくとも、末端に水酸基を有する化合物とイソシアネート基を有する化合物とを反応させて得られる架橋重合体、及び有機室温溶融塩を含有し、且つ固体又はゲル状であることを特徴とする電解質、それを用いた光電気化学電池である。

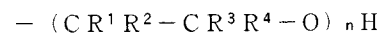
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、末端に水酸基を有する化合物とイソシアネート基を有する化合物とを反応させて得られる架橋重合体、及び有機室温溶融塩を含有し、且つ固体又はゲル状であることを特徴とする電解質。

【請求項 2】 前記末端に水酸基を有する化合物、及び前記のイソシアネート基を有する化合物が、共に液状化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 3】 前記末端に水酸基を有する化合物が、下記一般式 (1) で表される構造を含むオリゴアルキレングリコール誘導体であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電解質。

一般式 (1)



(一般式 (1) 中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数が 1 ～ 10 の炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基を表し、 n は 2 ～ 10 の整数を表す。)

【請求項 4】 半導体電極と、対向電極と、前記半導体電極及び前記対向電極の間に挟持されてなる電解質層と、を有する光電気化学電池において、前記電解質層が、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電解質を含有してなることを特徴とする光電気化学電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電解質およびそれを用いた光電気化学電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 無尽蔵の太陽エネルギーを利用し、且つクリーンな発電システムとして注目を集めている太陽光発電に関しては、単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、テルル化カドミウムやセレン化インジウム銅等を用いた化合物半導体太陽電池が、実用化並びに主な研究開発の対象となっているが、製造コスト、原材料確保、毒性、エネルギーペイバックタイムが長い等の問題点があり、未だ広く普及するには至っていない。一方、面積化や低コスト化を指向した有機材料を用いた太陽電池も、これまでに多く提案されているが、無機系に比べ、著しく変換効率が低く、耐久性も悪いと云った問題があった。

【0003】 こうした状況の中で、Nature (第 353 巻、第 737 ～ 740 頁、1991 年) および米国特許 4927721 号等に、ルテニウム錯体系色素によって増感された酸化チタン多孔質半導体電極を用いた光電気化学電池 (以後、色素増感型太陽電池と略す) が開示された。この方式は製造設備が簡便で、且つ製造コストも低く、しかも高いエネルギー変換効率が得られる等の点で有望であり注目を集めているが、電気化学方式故、有機溶剤系の電解質溶液を用いねばならず、長期に亘って使用すると有機溶剤の揮散枯渇により光電変換効

率が著しく低下したり、破損時に電解質溶液が漏洩する、加熱により電池内圧が上昇し爆裂する、等の安定性、安全性上の懸念点が指摘されている。

【0004】 この課題に対し、電解質溶液の代わりに、ゲル電解質を用いる提案が為されている。ゲル電解質は、電解質溶液にゲル化剤を添加しゲル電解質前駆体溶液とし、これをゲル固化させたものである。一般に、ゲル化剤としては、物理架橋系の高分子、物理架橋系の低分子、化学架橋系の高分子、化学架橋系の低分子等が知られている。

【0005】 ゲル電解質を上記の色素増感型太陽電池に応用する場合、高分子系のゲル化剤を用いると、ゲル電解質前駆体溶液の粘度が高くなり、多孔質半導体電極の細孔に浸透し難い等の問題が生じるため、低分子系のゲル化剤を用いる方が好ましい。また、物理架橋系のゲル化剤を用いたゲルでは、加熱により可逆的に均一溶液に戻ってしまうため、高温時の安定性、安全性が保証できないため、不可逆な化学架橋系のゲル化剤の方が望ましい。

【0006】 化学架橋系の低分子ゲル化剤を用いたゲル電解質は、既に、リチウムイオン電池で実用化されており、それを色素増感型太陽電池に転用する試みが為されている (松本ら, 日本化学会誌, pp. 484-488, 1997)。ここで、リチウムイオン電池用のゲル化剤としては、オリゴアルキレングリコールアクリレート等のビニル重合性の化合物が用いられている。ところで、色素増感型太陽電池用の電解質は酸化還元対を含むが、一般に酸化還元対はラジカル重合の阻害剤であり、ビニル重合性のゲル化剤では、ゲル化できないと云う問題があった。例えば、色素増感型太陽電池において多用されるヨウ素/ヨウ化物イオンからなる酸化還元対においては、ヨウ素がラジカル重合阻害剤であるため、ヨウ素存在下ではラジカル重合が進行しないため、ヨウ素は化学架橋反応の後に何らかの方法によって含浸させねばならない。このような含浸処理を行わなければならないと云う製造上の制約は、その操作自体、設備並びに生産コストのアップを齎し、また、均一に含浸させることも困難であり、さらに激物であるヨウ素を単体で扱わなければならないと云う安全上の問題をも引き起こす。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 この問題に対して、本発明者らは、酸化還元対の存在下でも架橋反応が可能な低分子ゲル化剤として、末端に水酸基を有する化合物とイソシアネート基を有する化合物との重付加反応系ゲル化剤を提案し、ヨウ素/ヨウ化物イオンの存在下でも架橋反応が進行し、色素増感型太陽電池用のゲル電解質として好適であることを確認した (特願 2000-382317)。ゲル電解質を用いることで、漏液の問題が解消され、安全性と安定性に関して、著しい改善効果が齎せる。一方で、このゲル電解質は、本質的に揮発性の有

機溶剤を含んでおり、溶液状態に比べればゲル状態となることで程度は軽減されるものの、溶剤揮散の問題は完全には解消されないことがわかってきた。また、ゲル電解質前駆体をゲル化させる工程において、一般に加熱処理を要するが、その工程での溶剤の揮発は避け得ず、近年問題となっている製造環境／安全性の改善も望まれてきている。さらに、このゲル化工程での溶剤の揮発は、電解質濃度を変動させ、特性のバラツキを生起することもわかってきた。

【0008】ところで、最近、室温で液状の塩（室温溶融塩と称される）が開発され、不揮発性で且つ高いイオン伝導性を有する液体として注目されている（大野，工業材料，Vol. 48，No. 4，p. 37（2000））。室温溶融塩を電解質として用いた色素増感型太陽電池も開発されており、従来の有機溶剤を用いた電解質の問題である有機溶剤揮発の問題を解決する手段として注目されている（N. Papageorgiou et al., J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 10, p. 3099（1996））。

【0009】さらに、最近、室温溶融塩をゲル化させ、上述のゲル電解質における有機溶剤揮発の問題を根本的に解消しようとする提案がなされ、色素増感型太陽電池への適用も検討されている（早瀬，平成12年度第一回光化学協会講演会「光エネルギー変換の最前線」要旨集，p. 33）。しかしながら、色素増感型太陽電池への室温溶融塩ゲル化電解質の提案においては、ゲル化剤の具体的な開示はなされていないのが現状である。

【0010】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、実質的に揮発性の有機溶剤を含まず、製造性及び安全性に優れ、電解質濃度の変動、及び特性のバラツキがない、新規な固体或いはゲル状の電解質を提供することである。また、この電解質を用いた、耐久性、製造性、安全性等に優れた光電気化学電池を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ゲル電解質、架橋反応、及び室温溶融塩に関して、鋭意、検討を行い、その結果、上記の目的は、下記的手段<1>～<4>によって達成されることを発見し、本発明を完成するに至った。

<1>少なくとも、末端に水酸基を有する化合物とイソシアネート基を有する化合物とを反応させて得られる架橋重合体、及び有機室温溶融塩を含有し、且つ固体又はゲル状であることを特徴とする電解質である。

【0012】<2>前記末端に水酸基を有する化合物、及び前記のイソシアネート基を有する化合物が、共に液状化合物であることを特徴とする前記<1>に記載の電解質である。

【0013】<3>前記末端に水酸基を有する化合物が、下記一般式（1）で表される構造を含むオリゴアルキレングリコール誘導体であることを特徴とする前記<1>又は<2>に記載の電解質である。

一般式（1）



（一般式（1）中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数が1～10の炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基を表し、 n は2～10の整数を表す。）

【0014】<4>半導体電極と、対向電極と、前記半導体電極及び前記対向電極の間に挟持されてなる電解質層と、を有する光電気化学電池において、前記電解質層が、前記<1>～<3>のいずれかに記載の電解質を含有してなることを特徴とする光電気化学電池である。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施の形態によって詳述する。尚、当業者は、高分子化学、電気化学、光電気化学等の知見により、本発明の実施の形態に任意の変更を加えることが可能である。

【0016】（電解質）本発明の電解質は、少なくとも、末端に水酸基を有する化合物とイソシアネート基を有する化合物とを反応させて得られる架橋重合体、及び有機室温溶融塩を含有し、且つ固体状又はゲル状体である。本発明の電解質は、特定の前記架橋重合体と、有機室温溶融塩とを含有してなる固体状又はゲル状体であるので、実質的に揮発性の有機溶剤を含まず、製造性及び安全性に優れ、電解質濃度の変動、及び特性のバラツキがない、新規な固体或いはゲル状の電解質である。また、本発明の電解質は、特定の前記架橋重合体と有機室温溶融塩とを組み合わせることにより、長期に渡ってマクロ相分離することがない安定した複合構造を有し、且つ固体或いはゲル状であっても高いイオン伝導性を示す。

【0017】—架橋重合体—

末端に水酸基を有する化合物およびイソシアネート基を有する化合物といった架橋反応に与かる成分は、後述する光電変換素子等の製造性の観点から、それぞれ、液状化合物であることが好ましい。ここで、「液状化合物」とは、少なくとも取り扱い環境下、例えば室温（25℃前後）で液体である化合物をいう。

【0018】架橋構造を形成する化学反応としては、重縮合反応、重付加反応、ラジカル重合反応等があるが、後述するように、酸化還元対を含有する場合は、該酸化還元対がラジカル反応の阻害剤となるため、ラジカル重合反応系を採用することはできないことがある。また、重縮合反応では、縮合時に一般的に水、アルコール等の低分子量の副生物が生成し、副生物が存在したまま電解質として利用した場合、目的の電気化学反応に対して、弊害を及ぼすことがある。重縮合反応を加熱下で進行さ

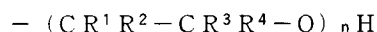
せると、低分子量副生物は留去され、上述の問題は解消され得るが、留去時に気泡が発生する、体積収縮が起こる、等の光電変換素子作製に関わる問題が発生する。これらに対し、重付加反応は、一般的に酸化還元対と共存しても、これによって阻害を受けることがなく、かつ、副生物も伴わないという利点を有する。

【0019】重付加反応を行う反応性基の組み合わせとしては、水酸基とイソシアネート基；アミノ基とイソシアネート基；ビニル基とヒドロキシシリル基；等があるが、重付加反応の反応制御性、生成する結合の電気化学的な安定性等から、水酸基とイソシアネート基との組み合わせを用いることが好適である。

【0020】イソシアネート基を有する化合物としては、ウレタン樹脂用に多くの化合物が開発されており、それらを用いることが可能である。例えば、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等、並びにそれらの多量体、あるいはそれらと複数の水酸基を有する化合物との付加体、等が挙げられる。これらの中でも、安定性、一般に液状である等の点で、脂肪族ジイソシアネートのイソシアヌル 3 量体が特に好ましい。また、3 次元架橋反応を行うには、イソシアネート基を 3 個以上有する化合物を用いるのが好ましい。

【0021】末端に水酸基を有する化合物としては、当該水酸基が化合物の末端に存在するものを使用する。化合物の末端に水酸基が存在することで、水素結合による分子内および分子間での会合の問題が最小限に抑えられ、それを含有する溶液の粘度が低い、ポットライフが長い等の好ましい効果が得られる。また、細孔内への浸透性も良好で、多孔質半導体電極との組合せに好適に用いられる。具体的には、例えば、アルキレングリコール類（エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、テトラメチレングリコール等）およびそれらの多量体；多価アルコール類あるいは多価フェノール類にアルキレンオキサイドを付加させたもの（ビス（オリゴオキシエチル）化ビスフェノール A、（トリス（オリゴオキシプロピル）化グリセリン等）；末端が水酸基であるオリゴエステル類、オリゴカーボネート類、オリゴウレタン類等が挙げられる。これらの中でも、特に、下記一般式（1）で表される構造を含むオリゴアルキレングリコール誘導体が、一般的に液体であり、有機室温溶融塩や、後述する酸化還元対との親和性が高い、得られる固体あるいはゲルの柔軟性が高い、等の点で、好ましい。

一般式（1）：



【0022】一般式（1）中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数が 1～10 の炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基を表し、 n は 2～10 の整数を表す。

【0023】炭素数が 1～10 の炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリフルオロメチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基等が挙げられる。

【0024】末端に水酸基を有する化合物としては、水酸基を 3～6 個有する化合物と、水酸基を 2 個有する化合物と、を併用することが好ましい。水酸基を 7 個以上有する化合物は、分子間での水素結合による架橋性が高く、一般に非常に高粘度の液体、または固体であり、取扱いが困難であることがある。また、水酸基を有する化合物として、水酸基を 3 個以上有する化合物のみを用いた場合、架橋密度が高くなりすぎ、有機室温溶融塩等を取り込み難くなる、あるいは安定なゲル状態を形成できない、等の問題が生じる場合がある。この問題は、水酸基を 2 個のみ有する化合物を併用し、架橋密度を制御することによって改善することができる。

【0025】さらに、3 次元架橋反応を行う際に、重付加反応可能な反応性基（例えば、水酸基等）を 1 個のみ有する化合物を併用するのが好ましい。これにより、固体ないしゲル状態のガラス転移温度を制御することが可能となつて、後述する酸化還元対を含有させた場合、その拡散速度を高めることができる。また、前記化合物を適宜選択し、場合によっては組み合わせることで、イオン導電性を向上させたり；有機室温溶融塩や、後述する酸化還元対等と架橋体との親和性を向上させたり；架橋体の柔軟性を向上させたり；難燃性を付与させたり；することができる。

【0026】重付加反応可能な反応性基を 1 個のみ有する化合物の好ましい例としては、オリゴアルキレングリコールモノアルキルエーテル、オリゴアルキレングリコールモノカルボン酸エステル、ヒドロキシプロピオニトリル、ヒドロキシメチルテトラヒドロフラン、エチル（ヒドロキシエチル）カーボネート、ヒドロキシプロピレンカーボネート、 N -（ヒドロキシプロピル）ピロリドン、トリブチル（ヒドロキシブチル）アンモニウム塩、 N -（ヒドロキシエチル）ピリジニウム塩、1, 2-ジメチル-3-（ヒドロキシプロピル）イミダゾリウム塩、ジブチル（ヒドロキシブチル）フォスフェート等が挙げられる。反応性基を 1 個のみ有する化合物の好ましい添加量は、架橋反応に与る全成分に対し、1～30 重量％であり、より好ましい添加量は、5～20 重量％である。

【0027】重付加反応は一般的には室温でも進行するが、反応速度を高めるために、加熱処理および／または触媒の添加を行うことが好ましい。加熱温度としては、30～200℃が好ましく、50～150℃がより好ましい。

【0028】重付加反応に使用する触媒としては、3 級アミンおよび種々の金属化合物が知られているが、特

に、スズ化合物が好ましく、その中でも、ジブチルスズジアセテート等のジアルキルスズ誘導体が好ましい。

【0029】末端に水酸基を有する化合物とイソシアネート基を有する化合物とのモル比（水酸基を末端に有する化合物：イソシアネート基を有する化合物）としては、1：10～10：1の範囲内が好ましく、より好ましくは1：2～2：1の範囲である。

【0030】重付加に与かる成分（架橋反応に与かる成分）が液体の場合には、例えば、それに有機室温溶融塩と、必要に応じ触媒、レベリング剤、消泡剤、界面活性剤、難燃化剤、塩等の他の成分とを溶解させ、これを固化或いはゲル化させることができる。また、イオン伝導性を改善する等の目的で、可塑剤を用いてもよい。好ましい可塑剤の具体例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、等の炭酸エステル類；アセトニトリル、プロピオニトリル、マロノニトリル、メトキシプロピオニトリル、ベンゾニトリル、等のニトリル類；ブチロラクタム、エチレングリコールジアセテート、パーフルオロヘキシルアセテート、等のカルボン酸エステル類；N-メチルカプロラクタム、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルアセトアミド、等のアミド類；エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、等のエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、等の含イオン系化合物類；トリブチルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリブトキシエチルフォスフェート、トリス（プロモブチル）フォスフェート等の磷酸エステル類；等が挙げられ、これらは単独で用いても複数を混合して用いてもよい。これらの可塑化剤は一般に揮発性の溶液であり、必要最小限に留めるべきである。

【0031】また、重付加反応を促進させる目的で触媒を添加する場合、溶液の調整時に同時に添加することもできるが、触媒のみ未添加の溶液と、触媒単体あるいは触媒を含む溶液とを別々に用意し、実際にゲル固化を行う直前に混合させる方が、前駆体溶液のポットライフの点で好ましい。両者を混合させる方法としては、攪拌混合法、振倒混合法、超音波混合法等の通常の方法に加え、触媒のみ未添加の溶液を塗膜とし、その表面に触媒単体あるいは触媒を含む溶液を散布する等の方法も有効である。

【0032】—有機室温溶融塩—

有機室温溶融塩（有機イオン性液体）は、その取り扱い環境下（電解質を用いた電池などのデバイスとしての使用環境下も含む）、例えば室温（25℃前後）において液状の有機塩であれば、如何なる構造のものでも構わず、用途によって選択される。有機室温溶融塩の例としては、イミダゾリウム塩、ピリジニウム塩、ピロリジニウム塩 }大野, 工業材料, Vol. 48, No. 4,

p. 37 (2000); A. B. McEwen et al., J. Electrochem. Soc., Vol. 146, No. 5, p. 1687 (2000); P. Bonhôte et al., Long. Chem., Vol. 35, p. 1168 (1996) } 等が挙げられ、特にN、N-ジアルキル化4級イミダゾリウム塩が好ましい。有機室温溶融塩と架橋重合体との存在比（有機室温溶融塩：架橋重合体）は、100：1～1：10の範囲内であることが好ましく、より好ましくは50：1～1：1の範囲内であり、さらに好ましくは20：1～5：1の範囲内である。

【0033】—その他—

本発明の電解質は、色素増感型太陽電池用途に使用する場合、電解質中に酸化還元対を含有させることが好適である。酸化還元対として好ましくは、例えば、ヨウ素とLiI、NaI、KI、CsI、CaI₂、MgI₂等の金属ヨウ化物、ヨウ素と4級イミダゾリウム化合物のヨウ化物塩、4級ピリジニウム化合物のヨウ化物塩、テトラアルキルアンモニウム化合物のヨウ化物塩、等；臭素とLiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr₂、MgBr₂等の金属臭化物、臭素と4級イミダゾリウム化合物の臭化物塩、4級ピリジニウム化合物の臭化物塩、テトラアルキルアンモニウム化合物の臭化物塩、等；フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩、フェロセン-フェリシニウム塩等の金属錯体対；アルキルジスルフィドとアルキルチオール等のイオウ化合物対；ヒドロキノンとキノン等、が挙げられる。この中でも特に、ヨウ素とヨウ化物塩の対が好ましい。また、これらは一種で用いても、二種以上を混合して用いてもよい。また、酸化還元対における酸化体及び還元体の少なくともどちらか一方が有機室温溶融塩の場合には、別途、酸化還元対でない有機室温溶融塩を用いなくとも構わない。

【0034】酸化還元対における酸化体と還元体との好ましい存在比（酸化体：還元体）は、1：100乃至100：1の範囲内であり、より好ましくは1：20乃至20：1の範囲内であり、さらに好ましくは1：10乃至10：1の範囲内である。酸化還元対の濃度は、0.01モル／リットル乃至5モル／リットルの範囲内が好ましく、より好ましくは0.1モル／リットル乃至3モル／リットルの範囲内であり、さらに好ましくは0.2モル／リットル乃至2モル／リットルの範囲内である。

【0035】本発明の電解質の製造方法としては、例えば、上述の架橋反応に与かる成分（重付加反応に与かる成分）、有機室温溶融塩、必要に応じ、酸化還元対、触媒、レベリング剤、消泡剤、界面活性剤、希釈溶剤、可塑化溶剤、等から前駆体溶液を調製し、スピンコート法、ワイヤーバーコート法、ブレードコート法、浸漬塗布法、スプレー塗布法、印刷法等の湿式塗布法により所望とする場所（例えば電極上等）に電解質溶液層を形成し、その後、放置または加熱処理により架橋反応を進行

させ、固体或いはゲル状の電解質層として形成する方法；不織布、紙、等の細孔を有する支持膜に上記前駆体溶液を含浸させ、これを一對の電極で加圧挟持し、その後、放置または加熱処理により架橋反応を進行させ、固体或いはゲル状の電解質を支持膜に担持させる方法；所望とする間隙（例えば一對の電極間等）に、毛細管現象等により、上記前駆体溶液を注入させ、その後、放置または加熱処理により架橋反応を進行させ、固体或いはゲル状の電解質層として形成する方法；等が挙げられる。

【0036】本発明の電解質は、光電気化学電池、エレクトロクロミック素子、エレクトロルミネッセンス素子、光センサー、電気二重層コンデンサー、等の用途に供することができる。特に、後述する光電気化学電池の用途には、好適に使用することができる。

【0037】（光電気化学電池）本発明の光電気化学電池は、半導体電極と、対向電極と、前記半導体電極及び前記対向電極の間に挟持されてなる電解質層と、を有してなり、前記電解質層が、前記本発明の電解質を含有してなる。本発明の光電気化学電池は、電解質層として前記本発明の電解質を含有してなるので、耐久性、製造性、安全性等に優れる。以下、その構成の一例を詳細に説明する。

【0038】半導体電極は、導電性支持体表面に設けられているのが好ましい。該導電性支持体は、金属のような導電性がある支持体；金属、導電性金属酸化物、カーボン等の導電性物質を分散させたガラスまたは樹脂等；表面に導電性層を設けたガラスまたはプラスチック等；等を使用することができる。

【0039】導電性層を形成する材料としては、金属（例えば、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、チタン、ジルコニウム、ニッケル等）、カーボン、もしくは導電性の金属酸化物（酸化ルテニウム、インジウムスズ複合酸化物、インジウム亜鉛複合酸化物；酸化亜鉛にアルミニウム、ホウ素等をドーブしたもの；酸化スズにフッ素、アンチモン等をドーブしたもの；酸化チタンにニオブ等をドーブしたもの；等）が挙げられる。導電性層の厚さは、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0040】導電性支持体の表面抵抗は低い程好ましい。表面抵抗としては $100 \Omega/\text{cm}^2$ 以下が好ましく、 $40 \Omega/\text{cm}^2$ 以下がより好ましく、 $10 \Omega/\text{cm}^2$ 以下がさらに好ましい。

【0041】また、導電性支持体は実質的に透明であることが好ましい。「実質的に透明である」とは、光の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましい。透明導電性支持体としては、透明性および表面抵抗等の点で、ガラスもしくはプラスチックに導電性の金属酸化物層を設けたものが、特に好ましい。導電性の金属酸化物層を設けるための好ましい方法としては、スパッ

タリング法、蒸着法、スプレーパイロリシス法、電解析出法、電気化学誘導化学析出法、大気開放型CVD法、コロイド塗布法等が挙げられる。

【0042】半導体電極は、光を吸収して電荷分離を行い、電子および正孔を生ずる役割を担う。半導体電極に使用する半導体としては、シリコン、ゲルマニウムのような無機単体からなる半導体；金属のカルコゲニド（例えば、酸化物、硫化物、セレン化物等）に代表されるいわゆる化合物半導体；ペロブスカイト類からなる半導体；有機顔料からなる半導体；等を挙げることができる。

【0043】金属のカルコゲニドとしては、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、銅、タンタル等の酸化物；カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモン、ビスマス等の硫化物；カドミウム、鉛等のセレン化物；カドミウム等のテルル化物；等が挙げられ、他の化合物半導体としては、亜鉛、カリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物；ガリウムヒ素、銅のハロゲン化物、銅-インジウム-セレン化物、銅-インジウム-硫化物；等が挙げられる。

【0044】ペロブスカイト類としては、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等が挙げられる。有機顔料としては、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ピロロピロール顔料、アゾ顔料、多環キノ系顔料、キナクリドン顔料等が挙げられる。

【0045】半導体の好ましい具体例としては、 Si 、 TiO_2 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 WO_3 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 ZnS 、 GaP 、 InP 、 GaAs 、 CuInS_2 、 CuInSe_2 等が挙げられる。なお、これらは導電性向上等の目的に適当なドーピング処理等が施されていてもよい。また、単独で用いても、複数を混合して用いてもよい。さらに半導体は、単結晶でも、多結晶でも、アモルファスでもよい。変換効率の点では、単結晶が好ましいが、製造コスト、生産性等の点では、多結晶およびアモルファスが好ましい。

【0046】また、半導体電極は、その表面に色素を吸着させる等の処理を施すことによって、分光増感させたり、電荷分離効率を向上させたりすることができる。特に、可視域の吸収の少ない酸化物半導体においては、色素により分光増感させることによって、太陽光を有効に活用することが可能となり、太陽電池等としての用途に好適となる。色素増感を行う場合、特に、光吸収量を向上させる等の目的で、半導体電極を、多孔質構造等の高表面積構造とするのが好ましい。

【0047】上記高表面積構造を有する半導体電極は、①半導体微粒子を不完全に焼結させる、あるいは、②導電性支持体から垂直方向で異方的に微細構造を有する半

10

20

30

40

50

導体層を成長させる、あるいは、③均一な半導体層を表面から垂直方向に異方的にエッチングする、等の方法によって形成することができる。

【0048】第①の方法の具体例としては、ゾルーゲル法、微粒子分散法等が挙げられる。第②の方法の具体例としては、電解析出法、電気化学誘導化学堆積法、大気開放型CVD法等が挙げられる。第③の方法の具体例としては、電解酸化法、光エッチング法等が挙げられる。これらの中でも、ゾルーゲル法、微粒子分散法、電気化学誘導化学堆積法、大気開放型CVD法が好ましく、生産性、再現性等の点で、大気開放型CVD法が特に好ましい。

【0049】ここで、ゾルーゲル法とは、半導体微粒子の前駆体を導電性支持体表面に塗布し、空気中の水分による加水分解および／または加熱による酸化分解により半導体微粒子膜を得る方法であり、前記前駆体としては、金属アルコキシド、金属ハロゲン化物、金属錯体、等が挙げられる。

【0050】微粒子分散法とは、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を導電性支持体表面に塗布する方法である。半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を調製する方法としては、ボールミル法、ペイントシェーク法、ロールミル法、超音波法、サンドグラインダー法、アトライター法等の湿式粉碎分散法、あるいは半導体を合成する際に溶媒中で微粒子として析出させる方法、等が挙げられる。分散媒としては水または各種の有機溶媒（例えば、ブタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類；酢酸ブチル、γ-ブチロラクトン等のエステル類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄溶剤等）が挙げられる。

【0051】大気開放型CVD法とは、斎藤らによって開発されたChemical Vapor Deposition (CVD) 法の一種であり、大気開放系でCVDを行う方法である（斎藤ら、機能材料、Vol. 19, No. 9, pp. 5-14, 1999）。従来のCVD法に比べ、真空系が不要であり装置が簡便で、連続成膜が容易、成膜スピードが早い等の利点を有する。また、ナノメートルからマイクロメートルオーダーのウィスカー構造、メッシュ構造といった基板垂直方向に特異的に結晶成長した異方性を持った微細構造体群からなる高表面積構造の酸化物半導体膜を容易に形成できることが明らかにされている。さらに、本発明者らは過去に、大気開放型CVD法によって作製された高表面積構造の酸化物半導体膜は、化学修飾電極の用途に好適であり、特に色素増感型太陽電池用途に好適に用いられることを開示している（特願2000-163486号）。

【0052】半導体電極は、後述する光電気化学電池を作製する際に、多くの色素を吸着することができるように表面積を大きくするのが好ましい。半導体電極の表面積としては、投影面積に対して10倍以上であることが好ましく、100倍以上であることがより好ましく、500倍以上であることがさらに好ましい。表面積は基本的には大きい方が好ましいが、大き過ぎると細孔径が小さくなり、細孔中への色素や電解質の浸透性が低下するため、通常1500倍程度が実質上の上限となる。

【0053】また、半導体電極は、厚みが増大するほど、単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため光の捕獲率が高くなるが、生成した電子または正孔の拡散距離が増すため、電荷再結合によるロスも大きくなってしまふことがある。したがって、半導体電極は、好ましい膜厚とすることが必要となる。用いる半導体の種類により、電荷の移動度等の物性値が異なるため、一概には言えないが、一般的には、0.1～100μmの膜厚で使用され、好ましくは1～30μm、より好ましくは3～20μmで使用される。

【0054】半導体電極は半導体層形成後、多結晶構造であれば、結晶粒同士の電子的なコンタクトを向上させたり、半導体層強度や導電性支持体との密着性を向上させたり、色素の吸着性を向上させたり、欠陥サイトを封止させたり、等の目的で、加熱処理、化学処理、プラズマあるいはオゾン処理等を施すことができる。加熱処理の好ましい温度としては、50～800℃であり、より好ましくは70～550℃である。また加熱時間は5分～24時間程度である。

【0055】化学処理としては、例えば、四塩化チタン溶液、四フッ化チタン溶液、六フッ化チタン酸溶液等を用いた化学メッキ処理；シランカップリング剤、カルボン酸誘導体等を用いた化学吸着処理；三塩化チタン溶液等を用いた電気化学的メッキ処理；硝酸溶液、水酸化ナトリウム溶液等を用いたエッチング処理；等を行うのが好ましい。

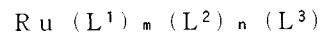
【0056】対向電極としては、金属；金属もしくは導電性の酸化物層を表面に設けたガラスまたは樹脂；金属、導電性の酸化物、もしくはカーボンを分散させた樹脂；金属、導電性の酸化物、もしくはカーボンを分散させた樹脂層を表面に設けたガラスまたは樹脂；等が使用できる。また、これらの対向電極は、その表面に白金からなる層を、蒸着、スパッタリング、電解メッキ、無電解メッキ、光分解析出、熱分解析出、コロイド塗布等の方法によって形成することで、電荷移動抵抗が低下する等の好ましい効果が得られる場合がある。

【0057】本発明の光電気化学電池は、半導体電極が色素を担持していることが、光電気変換効率の観点から好ましい。半導体電極に担持させる色素としては、金属錯体系色素、メチン系色素、メロシアン系色素、フルオレン系色素、ポルフィリン系色素、フタロシアニン系

色素、等が使用できる。これらの色素は、半導体電極の表面に化学的に結合し得る適当な反応性基を有していることが好ましい。好ましい反応性基としては、カルボキシル基、水酸基、スルホン酸基、リン酸基、アルコキシリル基、ピリジル基等が挙げられる。

【0058】色素が金属錯体系色素の場合の当該金属としては、ルテニウム、鉄、銅、ニッケル、アルミニウム、チタン、パラジウム、白金、オスミウム、亜鉛、等が好ましく、特に、ルテニウムが好ましい。好ましいルテニウム錯体系色素の例としては、下記一般式(2)で表されるものが挙げられる。

一般式(2)：



【0059】一般式(2)中、mは1～3の整数、nは0または1の整数を表し、 L^1 はCl、Br、I、C N、SCN、NCS、ピリジン等の単座配位子、またはアセチルアセトン類、アルキルアセトアセテート類、カテコール類、ジチオール類、ビピリミジン類、ビピリジン類、等から誘導される多座配位子を表し、 L^2 および L^3 はそれぞれ独立に、キノリノール類、ビピリミジン類、ビピリジン類、ターピリジル類、ジピリジルトリアジン類、ジピラジルトリアジン類、等の多座配位子を表す。

【0060】上記ルテニウム錯体系色素の具体例としては、例えば、米国特許第4927721号明細書；M. K. Nazeeruddin et al., Chem. Commun., p. 1705 (1997)；H. Sugihara et al., Chem. Lett., p. 1005 (1998)；M. K. Nazeeruddin et al., J. Am. Chem. Soc., p. 719 (1998)等に記載のものが挙げられる。また、上記メチン系色素およびメロシアニン系色素の具体例としては、特開2000-228234号公報等に記載のものが挙げられる。

【0061】半導体電極に色素を吸着させる方法としては、色素を適当な溶剤に溶解させた溶液中に、半導体電極を浸漬する方法が一般的である。色素の吸着は室温で行ってもよいし、加熱して行ってもよい。未吸着の色素は洗浄によって除去することが好ましい。吸着させる色素は1種類でもよいし、複数を併用してもよい。色素の吸着量は、半導体電極表面を単分子層として被覆できる程度が好ましい。

【0062】色素同士で会合が起こると電荷分離効率が低減する等の問題が生じる場合があるが、そのような場合には、無色の化合物を共吸着させることによって好ましくない色素同士の会合を抑制することができる。共吸着させる好ましい化合物としては、カルボキシル基を有するステロイド化合物(例えば、コール酸)等が挙げられる。

【0063】色素の配向性を制御し、電荷分離効率を向

上させる等の目的で、無色の化合物を共吸着させることもできる。この場合の共吸着させる好ましい化合物としては、リン脂質等が挙げられる。また、色素を吸着した後に、アミン類、シラン類、カルボン酸類等を用いて半導体電極の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としては、ピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられ、好ましいシラン類としてはプロピルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン等が挙げられ、好ましいカルボン酸類としては、コール酸等が挙げられる。

【0064】色素を吸着させるに当っては、まず、シランカップリング剤にて半導体電極表面を被覆し、該シランカップリング剤を介して色素を化学結合させることも可能である。好ましいシランカップリング剤の例としては、クロロベンジルトリクロロシラン、クロロベンジルトリメトキシシラン、プロモプロピルトリクロロシラン、アミノプロピルトリクロロシラン、ヒドロキシプロピルトリクロロシラン等が挙げられる。

【0065】本発明の光電気化学電池では、構成物の酸化劣化を防止する、紫外線による劣化を防止する、吸湿を防ぐ、揮発成分の揮発拡散を防止する、等の目的で、電池の全面もしくは側面を樹脂や接着剤等で密封することが好ましい。

【0066】半導体電極に光が到達するためには、前述の半導体電極が設けられた導電性支持体および対向電極の少なくとも一方が実質的に透明でなければならない。光電気化学電池においては、導電性支持体が透明であって、該導電性支持体側から光を入射させる方が好ましい。この場合、対向電極は光を反射する性質を有することが好ましい。

【0067】

【実施例】以下、実施例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明する。しかしながら、発明の主旨を超えない限りにおいて、本発明は実施例に限定されるものではなく、当業者は既存の知見により本発明に任意の変更を加えることが可能である。

【0068】(実施例1)

1. 酸化チタン分散液の調製

ガラスビンに酸化チタン(デグサ社製、P-25)15重量部、水40重量部、N-メチルピロリドン10重量部、分散剤(アルドリッチ社製、T r i r o n X-100)1g、直径2mmのガラスビーズ30gを入れ、ペイントシェイク法にて5時間分散処理した。分散物からガラスビーズをろ過して除いた。

【0069】2. 色素吸着酸化チタン電極(半導体電極)の作製

フッ素をドーパした酸化スズ層を表面に設けた透明導電性ガラス基板(日本板硝子社製、シート抵抗 $8\Omega/\square$)の導電面側にガラス棒を用いて上記の分散液を塗布し

た。この際導電面側の両端に粘着テープを張ってスペーサーとし、塗布後、粘着テープを剥離し、室温で12時間風乾した。次に、これを高速昇温電気炉に入れ450℃にて30分間焼成した。放冷した後、cis-ビス（イソチオシアナト）ビス（4,4'-ジカルボキシー-2,2'-ビピリジン）ルテニウムのエタノール溶液（ 3×10^{-4} モル/リットル）に15時間浸漬し、その後、4-tert-ブチルピリジンに15min浸漬し、エタノールで洗浄した後、自然乾燥させた。このようにして得られる半導体層の厚さは6 μ mであった。

【0070】3. 光電気化学電池の作製

有機室温溶融塩（融点：-3℃）である1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ビス（トリフルオロメチルスルフォニル）イミド15gに、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム アイオダイド5gとヨウ素0.5gを溶解させた。この溶液15gに、ゲル化剤（架橋反応に与かる成分）として、イソシアネート基を3個有する液状化合物であるヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌル3量体（武田薬品工業社製、D-170HN）1.2gと末端に水酸基を2個有する液状化合物であるビス（オリゴオキシエチル）化ビスフェノールA（三洋化成工業社製、ニューポールBPE-100）1.8gとを混合し、よく攪拌して均一溶液とした。密閉保存下では、この溶液は1週間の経過でもゲル化することはなかった。下記の電池作製直前に、該溶液に、ゲル化触媒であるジブチル錫ジアセテートを0.1wt%添加した（溶液A）。

【0071】厚さ0.3 μ mの白金層をスパッタリング法にて設けた硝子基板（対向電極）を、該硝子基板（対向電極）の白金電極側と色素吸着酸化チタン電極（半導体電極）の半導体層側とを対峙させ、クリップにて固定した。両電極間に、毛細管現象により、前記溶液Aを注入し、100℃にて30分間加熱処理し、溶液Aをゲル化させ、ゲル化電解質層を有する光電気化学電池を作製した。尚、触媒を添加した溶液Aは、室温においてもおよそ5時間程で流動性が無くなりゲル化するが、少なくとも30分程度では、粘度の増加は認められず、毛細管現象により容易に電極間に注入することができた。*

	初期のエネルギー 変換効率 (%)	初期 短絡光電流密度 (A/m ²)	100時間連続光照射後 短絡光電流密度 (A/m ²)
実施例1	2.2	6.3	6.2
比較例1	2.5	7.5	7.3
比較例2	3.2	10.3	1.6

【0076】実施例及び比較例より、特定の架橋共重合と有機室温溶融塩を含む電解質は、酸化還元対の存在下においても、化学架橋による不可逆なゲル固体化が可能であり、高い生産性を供することがわかる。また、破損時の液漏れがなく、高い安全性が保証できることがわかる。さらに、揮発分をゼロにでき、加熱時における溶剤

*【0072】4. 光電気化学電池の評価

得られた光電気化学電池を電流電圧測定装置（ADVANTEST社製 R6243）に接続し、光源としてソーラーシミュレーター（山下電装社製）を用い、AM1.5の擬似太陽光を100W/m²の光強度にて半導体電極側から照射し、電流-電圧特性を測定し、初期のエネルギー変換効率を求めた。また、短絡状態にて、100W/m²の光を連続照射し、初期および100時間後の短絡光電流密度を求める耐久性の試験を行った。なお、測定は60℃環境下で行った。得られた結果を表1に示す。尚、上記評価終了後、電池を割ってみたところ電解質層はゲル状であり、液の漏洩/揮散は全く見られなかった。

【0073】（比較例1）実施例1の溶液Aを、ゲル化剤（イソシアヌル3量体、ビス（オリゴオキシエチル）化ビスフェノールA）およびゲル化触媒（重付加反応触媒であるジブチルスズジアセテート）を除いた混合溶液とし、この混合溶液を溶液Aとして用いた以外は実施例1と同様にして、光電気化学電池を作製した。得られた光電気化学電池を実施例1と同様の評価を行った。得られた評価結果を表1に示す。尚、上記評価の終了後、電池を割ってみたところ、電解質溶液が漏洩してきた。

【0074】（比較例2）実施例1の溶液Aを、有機室温溶融塩15gの代わりに有機溶剤であるメトキシプロピオニトリル30gに変更した混合溶液とし、この混合溶液を溶液Aとして用いた以外は実施例1と同様にして光電気化学電池を作製した。この光電気化学電池を作製した際、ゲル化時の加熱工程で、メトキシプロピオニトリルの一部が揮発し、電解質層に気泡が発生してしまった。得られた光電気化学電池に対し、実施例1と同様の評価を行った。得られた評価結果を表1に示す。尚、上記評価の終了後、電池を割ってみたところ、電解質層はゲル状であり、液の漏洩はなかったが、メトキシプロピオニトリルの臭いがした。

【0075】

【表1】

の揮発、それに伴う濃度変動の問題も解消され、さらに、高温環境下においても、長期に渡っての高い信頼性が実現できることがわかる。

【0077】

【発明の効果】以上、本発明によれば、実質的に揮発性の有機溶剤を含まず、製造性及び安全性に優れ、電解質

濃度の変動、及び特性のバラツキがない、新規な固体或いはゲル状の電解質を提供することができる。また、こ

の電解質を用いた、耐久性、製造性、安全性等に優れた光電気化学電池を提供することができる。